



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

PAAVO PELTOLA

**LUONNOLLINEN HAJOAMINEN KIERTOTALOUDEN
POLYMEERIMATERIAALEISSA, ORGANISMIKARTOITUS**

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Tenure-track tutkija Mikko
Kanerva

TIIVISTELMÄ

PAAVO PELTOLA: Luonnollinen hajoaminen kiertotalouden polymeerimateriaaleissa, organismikartoitus Tampereen teknillinen yliopisto
Materiaalitekniikan koulutusohjelma
Kandidaatintyö, 26 sivua
Lokakuu 2018
Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Materiaalitekniikka
Tarkastaja: Tenure-track tutkija Mikko Kanerva

Avainsanat: biohajoava muovi, biomuovi, kestävä kehitys, luonnollinen hajoaminen, mikro-organismit, muovit polymeerit

Tämä kandidaatintyö käsittelee luonnollista hajoamista, erityisesti polymeerimateriaaleissa ja niistä muoveissa. Työ keskittyy kiertotalouden muoveihin. Keskeinen tutkimuskysymys on kartoittaa organismeja, jotka hajottavat luonnollisesti biohajoavia muoveja. Tällä on merkitystä kiertotalouden edistämiseksi ja siten samalla kestäväälle kehitykselle.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on ollut selvittää polymeerien, erityisesti muovien, biohajoamista. Asiaa on tarkasteltu ensinnä yleisen polymeerien rakenteen kautta siirtyen sitten biohajoaviin polymeereihin. Polymeereissä on tarkastelu rajattu muoveihin, erityisesti biohajoaviin muoveihin. Mitä yksinkertaisempi rakenne polymeerissä on, sitä helpompi se on myös hajoamaan. Yhdet yleisimmin käytetyistä polymeereistä, polyolefiinit, on otettu erityisesti tarkasteltavaksi. Ne ovat edullisia hinnaltaan, ovat kevyitä ja niillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet. Niiden laaja käyttö pakkausmateriaalina aiheuttaa samalla myös runsaasti polyolefiineista muodostuvaa muovijätettä.

Tarkastelussa on ilmennyt, että polyolefiinit ovat hyvin pysyviä luonteeltaan. Ne voivat kuitenkin olla myös biohajoavia. Tämä edellyttää katalyyttejä tai muita prosessia edistäviä lisäaineita. Prosessi muodostuu kahdesta osasta. Ensinnä polyolefiini hajoaa anaerobisesti pienemmiksi osiksi hapettumalla. Sen jälkeen katalyyttien avulla mikrobit sopivissa olosuhteissa voivat hajottaa pienemmät polyolefiinien hapettumisessa syntyneet molekyylit siten, että jäämätuotteet voivat siirtyä luonnon kiertokulkuun. Kun hajoamisprosessi täyttää tarkasti säännellyt edellytykset, se onnistuu myös Euroopan Unionissa säädeltyjen standardien mukaisesti siten, ettei ympäristöä rasittamaan siirry myrkyllisiä aineita hajoamisen tuloksena. Tutkimus muovien biohajoavuudesta on suurelta osin kansainvälistä, joten lähdemateriaalina on käytetty kansainvälistä tutkimusta, erityisesti sähköisiä artikkeleja. Lisäksi keskeinen lähde yleisen polymeerien teorian osalta on ollut Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10. Edition. Wiley, 2018.

ABSTRACT

PAAVO PELTOLA: Biological degradation in polymer materials in circular economy, survey of organisms Tampere University of Technology
Institute for Materials Science and Engineering
Bachelor of Science Thesis, 26 pages
October 2018
Master's Degree Programme in Materials Science and Engineering
Major: Materials Science and Engineering
Examiner: Tenure-track researcher Mikko Kanerva

Keywords: biodegradable plastics, biological degradation, bioplastic, circular economy, microorganism, plastics, polymers, sustainability

This Bachelor of Science Thesis is about biodegradation, especially the biodegradation of polymer materials specified in plastics. This thesis focuses on plastics in circular economy. The main question in this thesis is to make a survey on organisms which degrade biodegradable plastics. This process is important to promote circular economy and sustainability as well.

The aim for this thesis is to find out how polymers, especially plastics, are biodegradable. At first the general structure of polymers has been presented. Thereafter, the biodegradation of biodegradable plastics has gone through. The thesis focuses on biodegradable plastics among polymers. The simpler the structure of the polymer is the easier it is to degrade, too. Polyolefins, one of the most commonly used polymers, have been studied more closely. They are cheap to use, light and they have good mechanical properties. Because they are widely used as packaging materials, they will also produce lots of plastics waste.

It has come out in this survey that polyolefins are very stable by nature. However, they can be biodegradable as well. Biodegradation of plastics is a process that needs catalysts or other additives which promote the process. The process can be divided into two different phases. At first a polyolefin degrades in an anaerobic process to smaller parts by oxidation. After the oxidation has taken place can microbes with help of catalysts degrade the smaller molecules so that the rests can move on to circular economy. The process has to fulfill the standards of the European Union, too. When the standards are fulfilled, no toxic waste will move on to environment as a result of degradation. Surveys on biodegradation of plastics are mainly international which has led to many international sources as well, especially e-articles. An essential source in polymer theory has been Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10. Edition. Wiley, 2018.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on laadittu Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitekniikan laboratoriolle. Ohjaajana on toiminut tenure-track tutkija Mikko Kanerva. Hänen ohjeensa ovat olleet selkeitä ja olennaisia tämän työn valmistumiselle. Esitän hänelle kiitokseni hyvästä ohjauksesta.

Tampereella 9.10.2018

Paavo Peltola

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	1
2.	TUTKIMUSKYSYMYKSEN RAJAAMINEN	2
3.	KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY	3
4.	ERI MUOVITYYPIT	6
4.1	Yleistä	6
4.2	Muovien jaottelu kemiallisen rakenteen mukaisesti	9
4.3	Biohajoavat muovit	13
5.	MUOVIEN LUONNOLLINEN HAJOAMINEN	15
5.1	Yleistä muovien hajoamisesta.....	15
5.2	Organismit polymeerien hajottajina	15
5.3	Organismit polyolefiinien hajottajina	16
6.	YHTEENVETO	25
7.	LÄHTEET	27

KUVALUETTELO

Kuva 1.	Polymeerien kysyntä Euroopassa 2016	6
Kuva 2.	Muovien jaottelu käyttötarkoituksen mukaan	7
Kuva 3.	Muovien jaottelu rakenteen perusteella	8
Kuva 4.	Muovien kysyntä muoviryhmittäin vuonna 2015 Euroopassa	8
Kuva 5.	Polymeerien kemiallisia rakenteita	9
Kuva 6.	Polyeteenin rakenne	10
Kuva 7.	Polyeteeni on pitkäketjuinen hiilivety	10
Kuva 8.	Konfiguraation vaikutus lujuuteen	11
Kuva 9.	Yleisimmät polymeerit	12
Kuva 10.	Polymeerien kierrättäminen	13
Kuva 11.	Polyeteenin biohajoaminen mikro-organismien avulla	19
Kuva 12.	Polyeteenin biohajoaminen kemiallisena reaktiona.....	20
Kuva 13.	Biohajoavuutta koskevat standardit	22
Kuva 14.	Myrkyllisyyttä koskevat standardit	23

LYHENTEET JA MERKINNÄT

µm	mikrometri
ABS	Akryyliniiriibutadienistyreeni
approx.	approximately, noin
AS	Akryylistyreeni
ASTM	Kansainvälinen standardoimisjärjestö
BS	Butadienistyreeni
C	hiili
CEN/TR	The European Committee for Standardization. / Technical report
Da	Deka
EN	Expanded polystyrene ("Styrox" kauppanimi)
EP	epoksit
EPS	Expanded polystyrene
etc.	Et cetera, ja niin edelleen
EU	Euroopan unioni
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Fourierin muunnosta hyödyntävä infrapunaspektroskopia
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung, osakeyhtiö
GPC	geeliä läpäisevä kromatografia
H	vety
HDPE	High density polyethylene, korkean tiheyden polyeteeni
IATE	InterActive Terminology for Europe
ISO	kansainvälinen standardoimisjärjestö
jne.	ja niin edelleen
LCP	Nestekidemuovi
LDPE	Low density polyethylene, matalan tiheyden polyeteeni
Mio	Miljoona
MN	The Number Average Molecular Weight
MW	molecular weight, atomimassa
PA	Polyamidi
PA 11	Polyamidi 11
PA 12	Polyamifi 12
PAI	Polyamidi-imidi
PBT	Polybutyleenitereftalaatti
PC	Polykarbonaatti
PCB	Polykloorattu bifenyylä
PCDD	Polykloorattu dibentso-p-dioksiini
PCDF	Polykloorattu dibentsofuraani
PE	Polyeteeni
PEEK	Polyeetterieetteriketoni

PE-HD	High density polyethylene, korkean tiheyden polyeteeni
PE-LD	Low density polyethylene, matalan tiheyden polyeteeni
PE-LLD	Linear low density polyethylene, lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni
PEMRG	PlasticsEurope Market Research Group
PET	Polyteenitereftalaatti
PF	Bakeliitti
PGA	Polyglycolic acid, polyglykoli happo
PI	Polyimidi
PLA	Polylaktidi
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
POM	Polyasetaali
PP	Polypropeeni
PPS	Polyfenyleenisulfoni
PPSU	Polyfenyylisulfoni
PS	Polystyreeni
PSU	Polysulfoni
PTFE	Poly-tetrafluorieteeni
PUR	Polyuretaani
PVC	Polyvinyylikloridi
R	Hiilivetyketju ilman reaktiivista ryhmää, kemiallisessa kaavassa
SAN	Styreeni-akrylinitriili
Thermopl.	termoplastit
tms.	tai muuta sellaista
TPE	Termoelasti
UF	Ureaformaldehydi
UH-MWPE	Ultra-high molecular weight polyethylene, erittäin korkean molekyyli- massan polyeteeni
UP	Tyydyttymätön polyesteri
UV	Ultra violetti (aallonpituusalue)
V	vinyyli
w/o	without, ilman
VTT	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
ym.	ynnä muuta

1. JOHDANTO

Muovit ovat saaneet runsaasti kielteistä julkisuutta lähivuosina. Monet kaupat ovat tehneet muovikasseista maksullisia, vaikka niitä on aikaisemmin jaettu maksutta ostosten pakkaamiseksi. Näiden arkisten kokemusten lisäksi on julkisuudessa puhuttu paljon merien saastumisesta, kun jätemuovia kertyy meriin. Muovilla on kuitenkin myös paljon hyödyllisiä ominaisuuksia, eikä ole syytä korostaa ainoastaan sen huonoja puolia. Muovi on materiaalina monikäyttöinen – sen käyttöala on laajentunut 1800-luvun ensimmäisistä kotitalouden tarvikkeista moniin eri käyttötarkoituksiin, kuten uusiin lääketieteellisiin sovelluksiin: ihmisen elimistössä hajoaviin kirurgisiin lankoihin, implantteihin tai säädellysti lääkeainetta vapauttaviin sovelluksiin. [1]

Muovin suurimittainen tuotanto alkoi 1950-luvulla. Tämän jälkeen on muovia tuotettu 8,3 biljoonaa tonnia. [2] Suurin osa käytetystä muovista päättyy maantäytteeksi tai luontoon, eikä hajoa sinne itsestään. Meriin päätyvä muovi on jo havaittu suuren luokan ympäristöongelmaksi, koska se heikentää eliöiden ja kasvien elinmahdollisuuksia meressä. Jätteiden biohajoavuuteen on kiinnitetty huomiota ja sitä on tutkittu myös Suomessa, mutta tutkimus on keskittynyt kompostoituvaan jätteeseen, jota on tutkinut muun muassa VTT. [3]

Muovin uusiokäyttö niin energialähteenä kuin uusiutuvana raaka-aineenakin on olennaista kestävän kehityksen turvaamiseksi. Myös muovijätteen kertyminen valtameriin on ongelma, johon tarvitaan uusia ratkaisuja. Koska ongelma on laajamittainen, on siihen havahduttu puuttumaan säädösteknisin keinoin. Niiden toimintaa on myös tutkittu tieteellisesti. [4] Jätemuovin keräämisen lisäksi tarvitaan myös keinoja mereen jo päätyneen muovin, erityisesti mikromuovin saattamiseksi muotoon, jossa se ei rasita kasvien ja eläinten elinympäristöä meressä. Tähän yksi ratkaisu voivat olla organismit, jotka voivat hajottaa mikromuovia. Muovin luonnollinen hajoaminen ei ole kuitenkaan mahdollista kaikille muovityypeille. Uudelleenvalmistus on yksi ratkaisu muovijätteeseen. [5]

Materiaalitekniikan yksi olennainen rooli muovien tutkimuksessa on myös selvittää, miten niitä voidaan kierrättää ja hävittää. Tässä opinnäytetyössä on tarkoitus keskittyä sellaisiin muoveihin, jotka voivat hajota luonnollisesti. Kiertotalous ja sen tutkimus on olennaista useille eri tieteenalaille, koska useat ratkaisut edellyttävät monilaista osaamista ja myös riittävää rahoitusta. Muovien luonnollista hajoamista ja siihen osallistuvia organismeja on nyt tarkoitus kartoittaa osana luonnonmukaista, kestävää kehitystä tukevaa ratkaisua jätemuovista aiheutuvaan maailmanlaajuiseen ongelmaan. Muovien luonnollista hajoamista ja siihen osallistuvia organismeja kartoitetaan asia koskevasta tieteellisestä kirjallisuudesta, eikä tämän työn perustana ole empiiristä tutkimusta.

2. TUTKIMUSKYSYMYKSEN RAJAAMINEN

Tämä kandidaatintyö käsittelee luonnollista hajoamista, erityisesti polymeerimateriaaleissa. Polymeerimateriaaleissa käsittely rajataan muoveihin. Ensinnä tarkastellaan määritelmiä, joita tarvitaan luonnollisen hajoamisen määrittämiseksi.

Polymeereistä suurin osa on hiilivetyyn perustuvia yhdisteitä. Muoveja tarkasteltaessa silti ilmenee, etteivät kaikki muovit ole biomuoveja tai etteivät kaikki muovit ole myöskään biohajoavia. Tästä syystä käsittely rajataan biohajoaviin muoveihin. Niistä erityisesti keskitytään kuvaamaan biohajoavuutta menettelynä, siinä ilmeneviä ongelmia ja hyötyjä, yhden yleisessä käytössä olevan muovin perustana olevan polymeeriin, polyolefiinin avulla. Polyolefiinit on valittu kohteeksi, koska se ovat ryhmä on hyvin yleisesti käytössä olevia pakkausmateriaaleja. Siitä aiheutuvat ympäristöhaitat ovat myös olennaisia, ellei aiheutuvia ympäristöhaittoja kyetä vähentämään ja estämään.

Keskeinen tutkimuskysymys on kartoittaa organismeja, jotka hajottavat luonnollisesti biohajoavia muoveja. Opinnäytetyössä keskitytään polyolefiineja koskevien tutkimusten esittelyyn. Näillä tutkimuksilla on olennainen merkitys kiertotalouden edistämiseksi ja siten samalla kestäväälle kehitykselle kyseisen polymeeriluokan merkittävän ja laajan käytön vuoksi, ja myös huomattavan suuren siitä aiheutuvan jätemuovin määrän vuoksi.

Tuloksena on tarkoitus selvittää, hajoavatko polyolefiinit luonnollisesti eli ovatko ne biohajoavia. Lisäksi on tarkoitus selvittää, syntyykö kyseisten polymeerien hajoamisesta haitallisia hajoamisyhdisteitä vai hajoavatko haitalliset muovien aineet vaarattomiin ainesosiin. Hajoamista on myös tarkoitus kartoittaa prosessina, siinä ilmenevine etuineen ja haittoineen.

3. KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

Jotta voitaisiin tutkia luonnollista hajoamista kiertotalouden polymeerimateriaaleissa, etenkin muoveissa, ja kartoittaa niitä hajottavia organismeja, on ensinnä määriteltävä keskeisiä käsitteitä. Näitä käsitteitä ovat polymeeri, muovi, hajoaminen, luonnollinen hajoaminen, biomuovi, biohajoava muovi, kompostoitavuus, mikro-organismi sekä kiertotalous. Materiaalitekniikkaa tutkittaessa keskeinen käsite on polymeeri, joten määrittelyt aloitetaan polymeeristä.

Tieteen termipankki määrittelee polymeerin mikrobiologiassa lukuisista (yleensä) samanlaisista osasista koostuneeksi suurimolekyylliseksi yhdisteeksi. Ympäristötieteissä tieteen termipankki määrittelee polymeerin useiden samanlaisten molekyylien, monomeerien, yhteenliittymäksi. [6]

Polymeeri on määritelty tieteenalasta riippuen eri tavoin. Mikrobiologiassa polymeeri on lukuisista (yleensä) samanlaisista osasista koostunut suurimolekyylinen yhdiste. Ympäristötieteessä polymeeri on useiden samanlaisten molekyylien, monomeerien, yhteenliittymä. Materiaalitekniikassa polymeeri on määritelty monomeereistä koostuvaksi ketjuksi. Tässä luvussa on käytetty Tieteen termipankin määritelmiä, ellei lähde ole erikseen mainittu. [5] Käännöksissä on käytetty Euroopan Unionin monikielistä termipankkia, (Inter Active Terminology for Europe, IATE) sanastoa. [7]

Muovilla ei ole yksiselitteistä määritelmää. VTT on määritellyt muovin lisäaineistetuksi synteettiseksi polymeeriksi. Myöhemmin tässä opinnäytetyössä tarkastellaan tarkemmin muovin kemiallista rakennetta, ominaisuuksia sekä erilaisia muovilaatuja. [8]

Mikro-organismi on määritelty Tieteen termipankissa tarkoittavan samaa kuin mikrobi. Mikrobeja on määritelty olevan mikrobiologiassa tieteen termipankin mukaan ihmissilmälle näkymättömät eli halkaisijaltaan alle 100 µm:n kokoiset (ja taksonomisesti läheiset isommat) eliöt ja eräät elottomat tekijät. Ympäristötieteissä mikrobi on määritelty paljaalle silmälle näkymättömäksi eliöksi tieteen termipankin mukaan. Biotekniikassa mikrobi on yhteisnimitys eri eliökuntien mikroskooppisen pienille eliöille, joita ovat muun muassa bakteerit, virukset, hiivat, alkueläimet ja monet sienet, kuten homeet.

Hajoaminen voidaan määritellä monilla eri tavoin eri tieteenaloilla. Hajoaminen on ympäristötieteissä määritelty siten, että se on yhdisteiden tai kappaleiden pilkkoutumista tai pilkkomista yksinkertaisemmiksi tai pienemmiksi. Kemiassa taas aineen hajoaminen on määritelty (dissosiaatio) hajoamiseksi ioneiksi, molekyyleiksi tai radikaaleiksi liuotuksen, lämpöenergian ym. avulla. Kehittyneet polymeerimateriaalit, kuten nestekidepolymeerit, voivat olla biohajoavia. Hajoaminen on määritelty rikkoutumiseksi osiin monimutkaisista aineista yksinkertaisempiin aineisiin tai yksinkertaiseen aineeseen kemiallisen tai biologisen prosessin avulla. [6]

Biohajoavuudella tarkoitetaan ympäristötieteissä puolestaan pieneliöiden aikaansaamaa materiaalin tai yhdisteiden hajoamista yksinkertaisempaan muotoon niiden aineenvaihdunnassa. Näitä hajoamistuotteita ovat tyypillisesti esimerkiksi vesi, hiilidioksidi ja ammoniakki. Biotekniikan alalla biohajoavuus taas määritellään hieman eri lähestymiskannalta. Biotekniikassa biohajoavuus ajatellaan prosessina, jossa pieneliöt hajottavat materiaa pääosin aerobisten prosessien kautta, eli hapellisissa olosuhteissa, pienemmiksi yhdisteiksi. Biohajoavuus on määritelty kiinteiden materiaalien osalta siten, että kiinteät aineet hajoavat osana luonnollista bakteerien toimintaa ja häviävät ympäristöön ajan kuluessa. Kompostoitavuus taas on määritelty siten, että kiinteät biohajoavat materiaalit hajoavat ravinteikkaaseen luonnon materiaaliin valvotuissa oloissa kompostissa, jossa käytetään kontrolloituja mikro-organismeja, kosteutta ja lämpötilaa. [9]

Kompostoitavuudella tarkoitetaan sellaista hajottamistapaa, joka tapahtuu luonnollisesti aerobisissa olosuhteissa.

Biomuovin määritelmä voidaan johtaa biotuotteen määritelmästä. Biopohjaisena tuotteena eli biotuotteena voidaan Tieteen termipankin mukaan pitää mitä tahansa uusiutuvasta eloperäisestä raaka-aineesta valmistettua tuotetta. Raaka-aineena voidaan käyttää esimerkiksi maatalouden tai metsäteollisuuden jätteitä. Biotuotteet voidaan karkeasti jakaa materiaaleihin (paperi tai biomuovi), kemikaaleihin (mäntyöljy) ja energiatuotteisiin (biosähkö, biopolttoaineet). Biotuotteilla voidaan korvata useita tuotteita, jotka on aiemmin valmistettu fossiilisesta raakaöljystä. Biomuovi on tästä johtuen muovi, joka on valmistettu uusiutuvasta eloperäisestä raaka-aineesta. Biopohjaisia tuotteita ei pidä sekoittaa biomateriaaleihin tai biohajoaviin materiaaleihin.

Biohajoava muovi voidaan johtaa biohajoavan jätteen määritelmästä. Tieteen termipankin mukaan biohajoava jäte on ympäristötieteissä jäte, joka voi hajota anaerobisesti tai aerobisesti, kuten elintarvike- ja puutarhajätteet sekä paperi ja kartonki. Tästä johtuen voidaan biohajoava muovi määritellä muoviksi, joka voi hajota anaerobisesti tai aerobisesti.

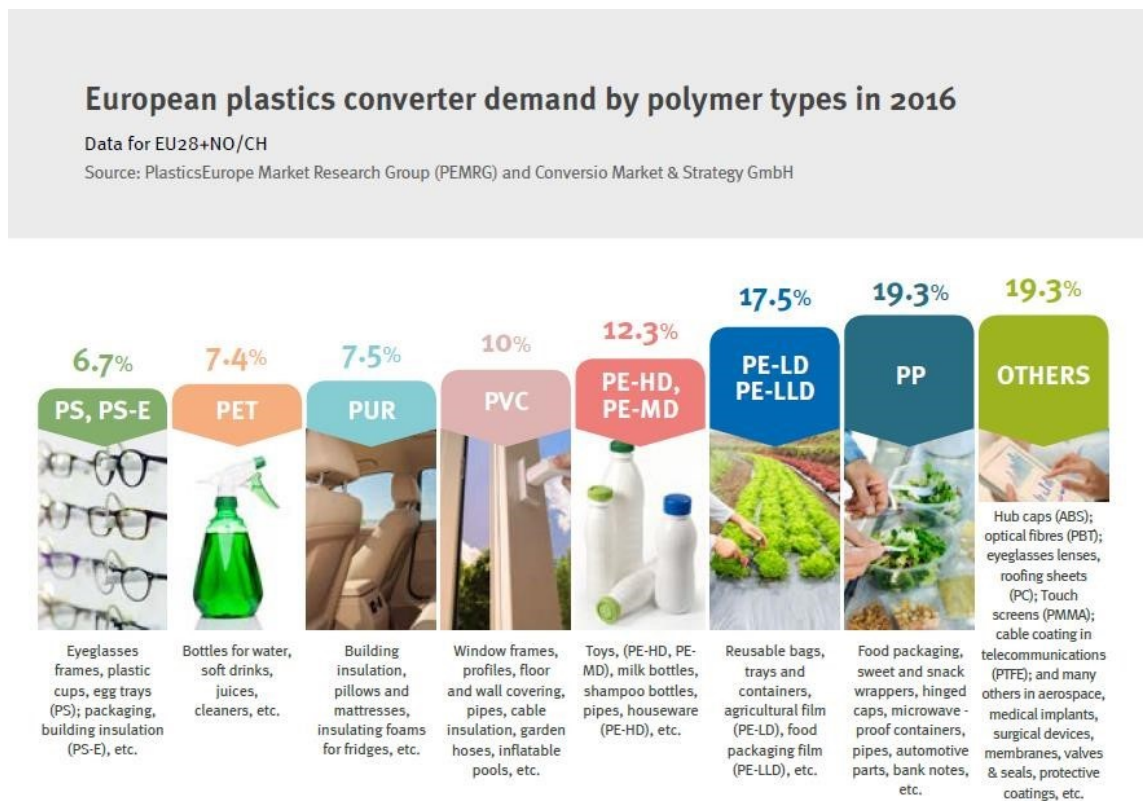
Kiertotaloudella tarkoitetaan taloudellista järjestelmää, joka pyrkii maksimoimaan tuotteiden, komponenttien ja materiaalien sekä niihin sitoutuneen arvon kiertoa taloudessa mahdollisimman pitkään. Olennaista kiertotaloudelle on lisäksi, että tuotanto ja kulutus synnyttävät mahdollisimman vähän hukkaa ja jätettä. Kiertotalous on yhteiskunnallisesti merkittävää ja siihen on myös kiinnitetty huomiota julkisella sektorilla. Ympäristöministeriö on erityisesti valtionhallinnossa kiertotaloutta ohjaava valtakunnallinen keskushallinnon toimija. Ympäristöministeriö painottaa eroa kierrätyksen ja kiertotalouden välillä: ”Kiertotaloudessa resurssit säilytetään taloudessa silloinkin, kun tuote on saavuttanut käyttöikänsä lopun. Tavoitteena on jo lähtökohtaisesti suunnitella ja valmistaa tuotteet siten, että ne pysyvät käytössä ja kierrossa

mahdollisimman pitkään. Kierrätyksessä, johon kiertotalous helposti sekoitetaan, keskitytään puolestaan löytämään käyttötarkoituksia jo syntyneelle jätteelle. [9]

4. ERI MUOVITYYPIT

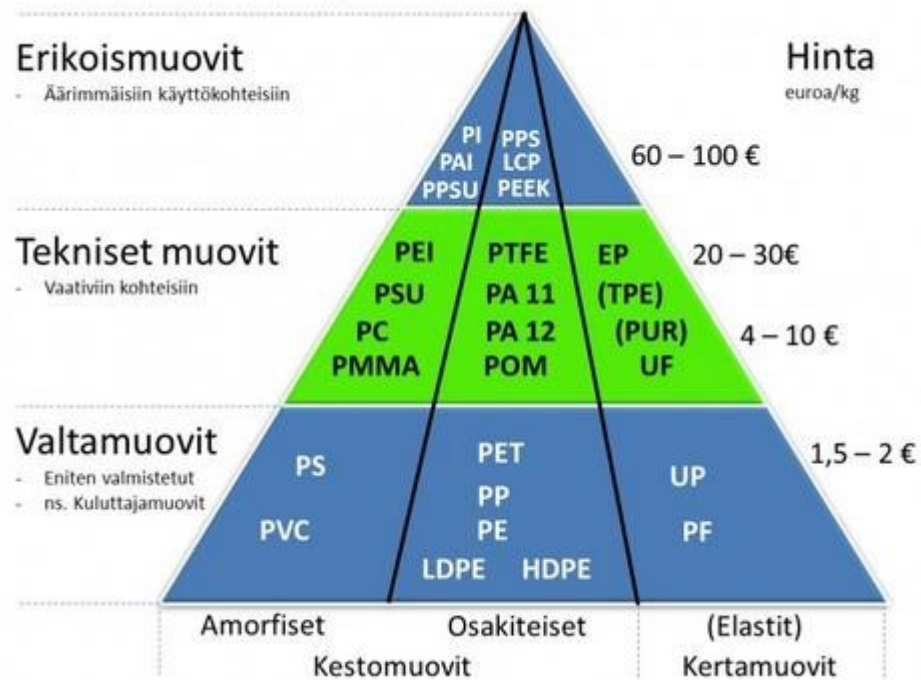
4.1 Yleistä

Muoveja jaotellaan monella tavoin, kuten lähtöaineensa tai kemiallisen rakenteensa mukaisesti. Kun muovin perustana olevaa ainetta käytetään jaottelun perustana, muovit voidaan jakaa synteettisiin ja luonnollisiin muoveihin. Kemiallisen rakenteensa perusteella muovit voidaan jakaa kestumuoveihin ja kertamuoveihin. Käyttönsä mukaan voidaan muovit jakaa erikoismuoveihin, teknisiin muoveihin sekä valtamuoveihin. Polymeerien käyttö jakautuu Euroopassa seuraavan kaavion mukaisesti eri käyttötarkoituksiin vuoden 2016 perusteella. Tilaston on kerännyt Euroopan muoviliitto (Plastics Europe Association).[10]



Kuva 1. Polymeerien kysyntä Euroopassa 2016

Mitä erikoisempi muovi on, sitä kalliimpi se myös yleensä on. Muoviteollisuus ry on jaotellut muovit seuraavan kaavion mukaisesti: [11]

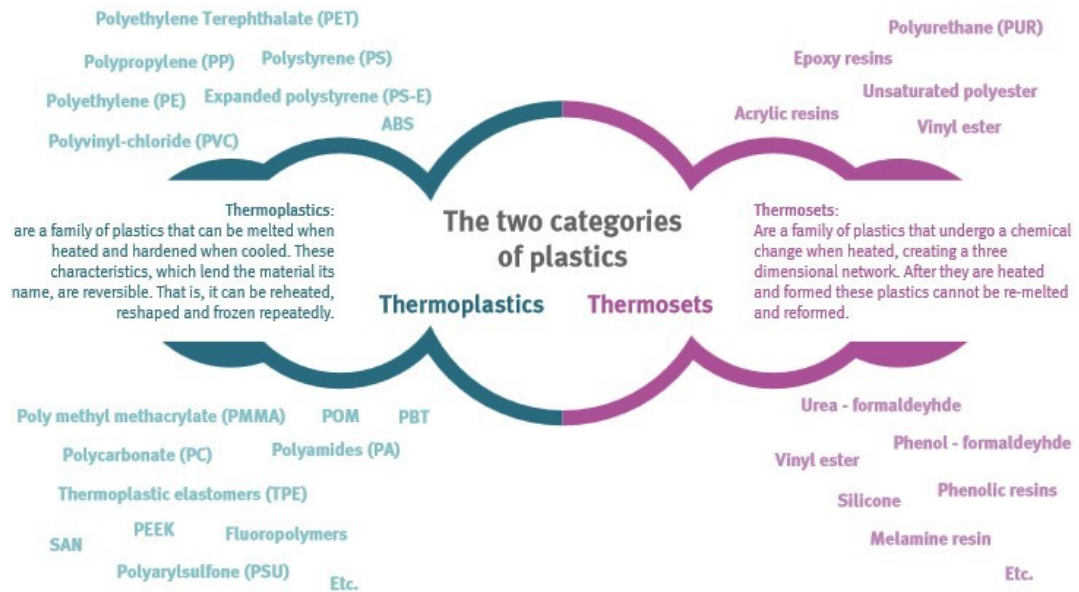


Kuva 2. Muovien jaottelu käyttötarkoituksen mukaan

Kuvasta ilmenee, että eri käyttötarkoituksiin ja eri hintaisia muoveja on niin kesto- kuin kertamuoveissakin. Samaa jaottelua on käyttänyt muun muassa Jouni Sorsa oppikirjassaan. [12]

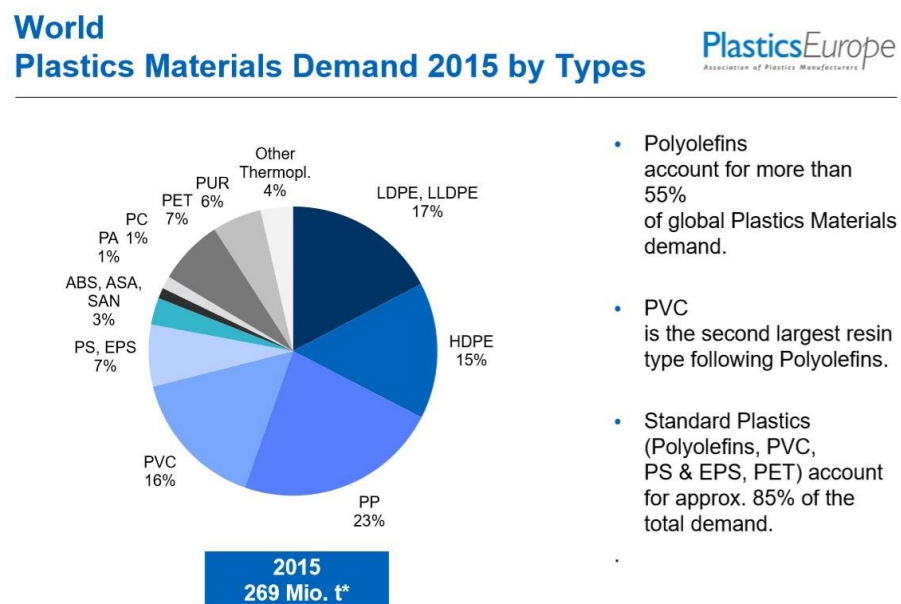
Muovien uusiokäyttöä tarkasteltaessa olennaista on muovien kemiallinen rakenne, joka on perustana sille, voiko muovia uusiokäyttää vai ei.

Euroopan Muoviliitto on jaotellut edellä mainitun kuvan lisäksi tarkemmin muoveja seuraavalla kaaviolla: [13]



Kuva 3. Muovien jaottelu rakenteen perusteella

Seuraavassa kuvassa tarkastellaan muovien yleisyyttä vuonna 2015 eri muovityypeittäin Euroopan Muoviliiton keräämien tilastojen perusteella. [14]



*w/o Other Plastics (includes Thermosets, Elastomers, Adhesives, Coatings and Sealants and PP-Fibers. Not included PET-, PA- and Polyacryl-Fibers) = ~53 Mio. t
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH

3

Kuva 4. Muovien kysyntä muoviryhmittäin vuonna 2015 Euroopassa

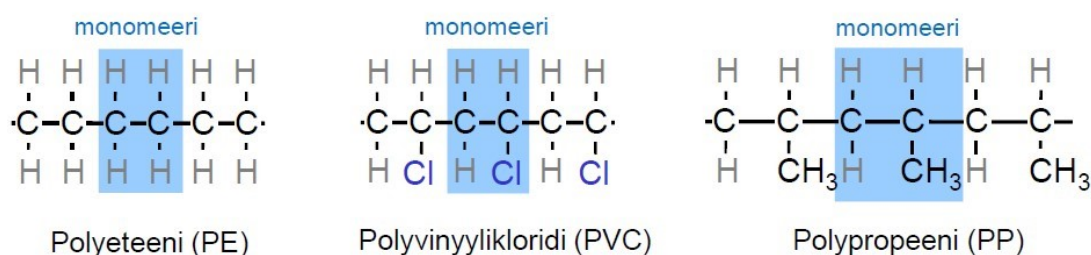
Maaailman markkinoilla polyolefiinit kattavat yli puolet muovimateriaalien kysynnästä. Jotta muoveista saa kokonaiskäsityksen materiaalitekniseltä kannalta, käsitellään seuraavaksi muovien kemiallista jaottelua. Polyolefiineihin ja niiden käyttäytymiseen materiaalina kierrätyksessä palataan myöhemmin, erityisesti hajoavuuden ja biohajoavuuden osalta luvussa 5.

4.2 Muovien jaottelu kemiallisen rakenteen mukaisesti

Muovit ovat kemialliselta rakenteeltaan polymeerejä. Suurin osa polymeereistä on orgaanisia ja rakentuu hiiliketjun ympärille. Monomeeri on lyhyin kemiallinen yksikkö. Poly tarkoittaa useaa ja meeri on toistuva yksikkö, tässä siis monomeeri, joka toistuu.

Suurin osa polymeereistä siis rakentuu hiiliketjun ympärille siten, että pääketju muodostuu hiilestä ja vedystä. Nämä polymeerit ovat siis orgaanisia, kuten polyeteeni (PE), polyvinyylikloridi (PVC) sekä polypropeeni (PP).

Seuraava kuva esittää yleisimpiä polymeerejä. Kuvasta erottuu hyvin, miten polymeeri muodostuu useammista monomeereistä, jotka toistuvat polymeerin molekyylissä. [15]

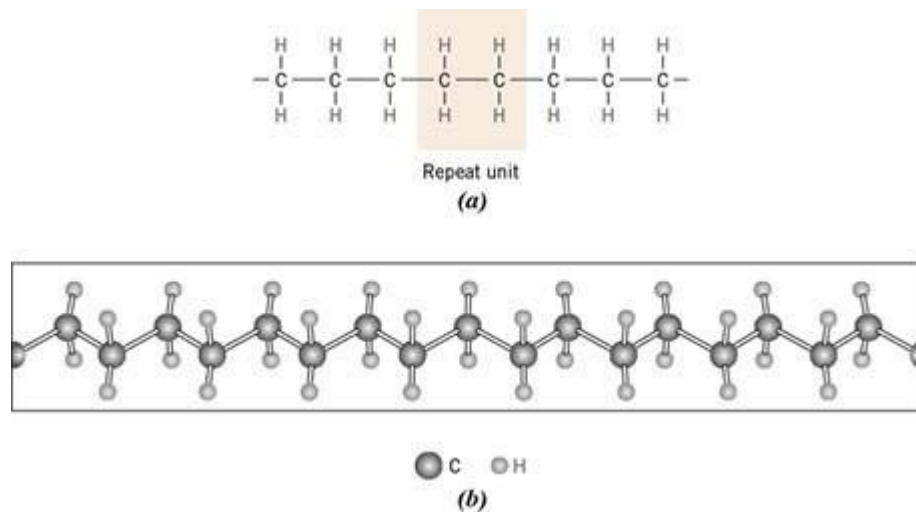


Kuva 5. Polymeerien kemiallisia rakenteita

Molekyylin sisäiset sidokset ovat kovalenttisia. Jokaisella hiiliatomilla on neljä elektronia, jotka voivat muodostaa kovalenttisen sidoksen, kun taas jokaisella vetyatomilla on vain yksi sidoselektroni. Monet luonnon materiaalit ovat kemialliselta rakenteeltaan polymeerejä, kuten puu, puuvilla, nahka, selluloosa ja kumi. Myös proteenit ja entsyymit ovat luonnon polymeerejä. Polymeerejä voidaan valmistaa myös keinotekoisesti.

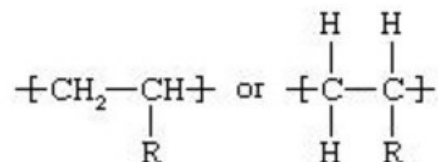
Polymeereissä voi olla tyydytettyjä ja tyydyttymättömiä hiilivetyjä. Polymeeri muodostuu tyydyttyneestä hiilivedystä, jos jokaiseen hiiliatomiin on liittynyt neljä atomia yksinkertaisilla sidoksilla. Tällainen on esimerkiksi etaani C₂H₆.

Polyeteeni on myös yksinkertainen polymeeri. Sitä esittää seuraava kuva: [16]



Kuva 6. Polyeteenin rakenne

Maaailman eniten käytettyjä muoveja ovat polyolefiinit. Polyolefiinit on yleisnimitys polyeteenille ja polypropeenille. Polyeteeni on pitkäketjuinen hiilivety, mikä käy hyvin ilmi seuraavasta kaavasta. [17]

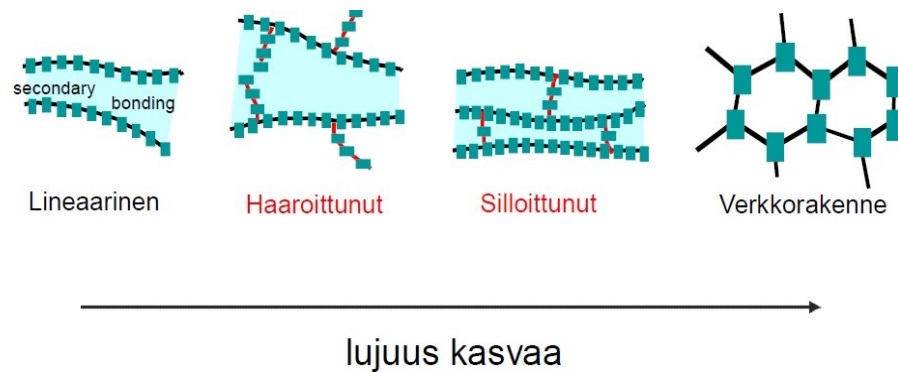


Kuva 7. Polyeteeni on pitkäketjuinen hiilivety

Polymeeri voi myös muodostua tyydyttymättömästä hiilivedystä. Tällöin se sisältää kaksois- tai kolmoissidoksia. Se reagoi herkemmin kuin tyydytetyistä hiilivedyistä muodostunut polymeeri. Funktionaalisuus ilmaisee, kuinka monia sidoksia monomeeri voi muodostaa.

Polymeerien monomeerit voivat olla samanlaisia tai erilaisia samassa polymeerissa. Jos kaikki monomeerit ovat samanlaisia (samaa monomeerilajia), kutsutaan polymeeriä homomeeriksi. Jos polymeeri taas sisältää erilaisia monomeerejä, sitä kutsutaan kopolymeeriksi (sekapolymeeriksi).



Polymerien koko vaihtelee. Karkeasti ottaen, mitä yksinkertaisempi ketjujen välinen konfiguraatio on, sitä heikompi se on. Kääntäen taas polymeeri on sitä vahvempi, mitä monimutkaisempi sen rakenne on. Tästä kertoo seuraava kuva: [18]



Kuva 8. Konfiguraation vaikutus lujuuteen

Kestomuovit muodostuvat yleensä vähäisesti silloittuneista polymeereistä. Ne ovat sitkeitä ja pehmenevät lämmitettäessä. Niitä ovat muun muassa polyeteeni, polypropeeni, polykarbonaatti ja polystyreeni. Sen sijaan kertamuovit muodostuvat runsaasti ristsidoksia (silloittumista) sisältävistä polymeereistä. Näitä ovat esimerkiksi epoksit, jotka ovat lujia ja hauraita, eivätkä merkittävästi pehmene lämmitettäessä.

Yleisimpiä polymeerimateriaaleja on muun muassa polyvinyylikloridi (PVC). Seuraavassa kuvassa on Callisterin mukaisesti esitettynä yleisimmät polymeerimateriaalit: [19]

Polymer	Repeat Unit
Polyethylene (PE)  VMSE: Repeat Unit Structures	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array}$
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$
Polypropylene (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$
Polystyrene (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{C(CH}_3)_2 \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C(=O)OCH}_3 \end{array}$
Phenol-formaldehyde (Bakelite)	
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ & & & & & \\ -\text{N}- & \text{C}- & \text{N}- & \text{C}- & \text{N}- & \text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{O}- & \text{C}- & \text{O}- \\ & & & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{array}$
Polycarbonate (PC)	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{C(CH}_3)_2 & \text{O} & \text{O} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

^a The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as 

Kuva 9. Yleisimmät polymeerit

Myös molekyyli­massa sekä molekyylien muoto vaikuttavat polymeerien ominaisuuksiin. Molekyy­leillä voi olla myös sama molekyyli­kaava, mutta erilainen rakenne. Tällöin niitä kutsutaan isomeereiksi.

Jotkin polymeerimateriaalit ovat hyvin kehittyineitä ominaisuuksiltaan, ja niitä käytetään esimerkiksi tekolonkkanivelen kupprien valmistukseen. Näitä ovat esimerkiksi UHMWPE polyetyleeni (ultrahigh molecular weight PE) sekä määrätty LCP:t (nestekidepolymeerit).

[20] Osa kehittyneistä polymeerimateriaaleista on lisäksi biohajoavia. Niitä käytetään pakkausmateriaaleina, kuten elintarvikkeiden pakkaamiseen sekä jätepusseina. Lisäksi kirurgiassa käytetään biohajoavia polymeerimateriaaleja esimerkiksi luunmurtumien korjaamiseen (elimistössä hajoavat ruuvit ja kiinnikkeet) sekä ommellankoina, joita ei tarvitse poistaa elimistöstä.

Pääosa polymeereistä on kuitenkin hyvin yleisesti käytössä, eikä yhtä kehittyneitä ominaisuuksiltaan. Usein myös polymeerimateriaalin hinta on sitä korkeampi, mitä kehittyneemmät ominaisuudet sillä on. Yleisimmät polymeerimateriaalit ovat siis myös edullisimpia. Näitä ja niiden kierrättämismahdollisuuksia kuvaa seuraava kaavio: [21]

<i>Recycle Code</i>	<i>Polymer Name</i>	<i>Uses of Virgin Material</i>	<i>Recycled Products</i>
	Poly(ethylene terephthalate) (PET OR PETE)	Soft drink bottles, food containers, oven film, medicine containers	Industrial strapping, clothing, rope, upholstery fabric, fiberfill for winter coats and sleeping bags, carpeting, construction materials
	High-density polyethylene (HDPE)	Milk bottles, grocery bags, toys, battery parts, motor oil bottles	Drain pipes and pipe fittings, tanks, cutting boards, recycling bins, plastic lumber, rope
	Poly(vinyl chloride) or vinyl (V)	Clear food packaging materials, shampoo bottles, window frames, medical tubing	Irrigation pipes, siding for home construction, fencing, hoses, artificial reefs
	Low-density polyethylene (LDPE)	Clear plastic bags, food container lids, adhesives, toys	Compost bins, plastic films, shipping envelopes, shrink wrap film, lawn furniture
	Polypropylene (PP)	Sterilizable bottles, bottle caps, microwavable meal trays, food containers (such as margarine tubs), medicine bottles, reusable plastic cups	Storage bins, shipping containers and pallets, ice scrapers, brooms and brushes, garden rakes, automobile parts, fibers for blanket and coat filling, carpeting
	Polystyrene (PS)	Food service items—cups, knives, spoons, forks, electronic housings, foam packaging such as fast food sandwich containers, DVD cases	Light switch plates, rulers, thermal insulation, plastic architectural moldings, food service trays, disposable cups
	Other—Resin is not listed in Codes 1–6 above [such as poly (lactic acid)] or is a mixture of several types of resins	Ketchup bottles, food packaging, oven baking bags	Pens, ice scrapers, plastic lumber

Kuva 10. Polymeerien kierrättäminen

4.3 Biohajoavat muovit

Pääosa muoveista valmistetaan synteettisesti öljystä. Tällaisia ovat muun muassa polyeteeni sekä polystyreeni. Ne ovat erittäin kestäviä ja heikosti hajoavia; erityisesti luonnossa ne eivät hajoa helposti. Niiden aiheuttamien ympäristöongelmien vuoksi on pyritty kehittämään ympäristöystävällisempiä ja helpommin hajoavia tai uudelleen käytettäviä muoveja. Biohajoavat muovit ovat olleet vastaus tähän ongelmaan.

Biohajoavat muovit on valmistettu luonnonmateriaaleista, mutta kaikki biomuovit eivät ole biohajoavia. Luonnon materiaaleista polymeerejä ovat esimerkiksi puuvilla, villa ja puu. [22]

Biohajoavat polymeerit hajoavat siis luonnollisesti ympäristössä, yleensä mikrobien toimin. Hajoaminen tapahtuu siten, että mikrobit katkaisevat polymeerien ketjujen sidoksia, jolloin molekyylin koko pienenee. Kun molekyylit ovat pienempiä, ne voivat imeytyä mikrobien sisään. Tämä prosessi muistuttaa kasvien kompostoitumista. Edellä mainitut luonnon polymeerit puuvilla, villa ja puu ovat jo suoraan mikrobien avulla biohajoavia, siinä määrin kuin mikrobit kykenevät helposti sulattamaan niitä elimistössään.

Biohajoavien polymeerien ensimmäinen sukupolvi perustui yleisiin polymeerimateriaaleihin kuten polyeteeniin. Niihin lisättiin yhdisteitä, jotta materiaalit hajoaisivat auringonvalossa, hapettuisivat reagoidessaan ilmassa olevan hapen kanssa tai hajoaisivat biologisesti. Hajoaminen ei kuitenkaan onnistunut erityisen hyvin, mikä hidasti biohajoavien polymeerien kehittämistä. Nytkin on onnistuttu paremmin esimerkiksi biohajoavien muovipussien kehittämisessä. Biohajoavuutta käytetään myös maanpeitemateriaaleissa maanviljelyksessä, ettei niitä tarvitse kerätä pois pelloilta. Viimeisten 30 vuoden aikana useita biouusiutuvia polymeerejä on syntetisoitu siten, että niiden ominaisuudet vastaavat öljystä johdettuja materiaaleja, vaikka niiden perustana on jokin muu raaka-aine. Biohajoavuutta ovat tutkineet 1990 -luvulla muun muassa Helvi Tanski-Heinonen Kuopion yliopistossa [23] ja Outi Tervala ja Pentti Järvelä Tampereen teknillisessä yliopistossa [24]. Myös muulla Pohjoismaissa on tehty tutkimusta biohajoavuudesta, kuten Cecilia Stureson Uppsalan yliopistossa 1990-luvun lopulla. [25] ja E.S. Stevens Yhdysvalloissa 2000 -luvun alussa [26].

Yksi parhaiten onnistuneista biohajoavista polymeerimateriaaleista on ollut PLA, joka on johdettu maitohaposta. Sen raaka-aineet ovat kuitenkin uusiutuvia, kuten maissi, vehnä tai sokerijuurikas. Mekaanisesti PLA:n kimmokerroin ja vetolujuus ovat verrattavissa polyeteenitereftalaattiin (PET). Lisäksi PLA kykenee muodostamaan kopolymeerejä yhdessä toisten biohajoavien polymeerien, kuten polyglykolihapon (PGA) kanssa, mikä lisää sen käyttömahdollisuuksia ja erilaisia tapoja työstää materiaalia.

Sitä käytetään sekä pakkausmateriaalina että biolääketieteellisiin tarkoituksiin. PLA absorboituu biologisiin järjestelmiin, kuten ihmiseen. Tämä edellyttää kuitenkin tiettyä toimintaympäristöä, lämpötilaa sekä muita edellytyksiä. Käyttöä ovat rajoittaneet korkeat valmistuskustannukset, mutta prosessien tehostuttua ovat kustannuksetkin laskeneet. Biohajoavista polymeereistä ovat kirjoittaneet muun muassa Chiellini ja Solaro. [27]

5. MUOVIENTEN LUONNOLLINEN HAJOAMINEN

5.1 Yleistä muovien hajoamisesta

Muovit voivat hajota myös luonnollisesti, mutta se on hyvin hidasta. Tämä voi aiheutua valon, lämmön, hapen kanssa reagoinnin tai mekaanisen paineen avulla. Ultraviolettivalo voi aiheuttaa muovien hajoamisen, kuten myös korkea lämpötila. Nämä edellyttävät Ämmälän ym. mukaan kuitenkin hyvin edullisia olosuhteita. [28] Tästä syystä on tarpeen tutkia ja kehittää myös muita keinoja, kuten erilaisten organismien avulla tapahtuvaa muovien hajoamista. Asiassa on tehty pääosin kansainvälistä tutkimusta, mutta myös suomalaista tutkimusta on jonkin verran. [29] Muovien hajoaminen on usein toivottavaa kestävän kehityksen ja materiaalien uusiokäytön vuoksi, mutta hajoamisella saattaa olla myös haitallisia sivuvaikutuksia, joita on tutkittu muun muassa VTT:n tutkimuksessa. [30]

5.2 Organismit polymeerien hajottajina

Muovien biohajoaminen tapahtuu usein todellisuudessa kahdessa vaiheessa, joista ensimmäistä ei voi varsinaisesti kutsua biohajoamiseksi. Siinä polymeerin molekyylit pilkkoutuvat pienempiin osiin, joita sitten mikrobit voivat hajottaa organismeissaan. [31]

Bioteknologian roolin on nostanut esille näkyvästi merien suojelusta vuonna 2015 tehty kansainvälinen tutkimus. [32] Kalogerakiksen, Arffin ym. tekemässä tutkimuksessa on tehty 14 ehdotusta erityisesti siitä, miten bioteknisiin keinoihin ja välineisiin voitaisiin seurata ja samalla kehittää keinoja vähentää merten saastumisen aiheuttamia haittoja. Tutkimuksessa on myös esitetty, miten merten biologisia ja geneettisiä resursseja hyödyntymällä voitaisiin edistää merien kestävää kehitystä ja merten ekologista käyttöä. Lisäksi tutkimuksessa on nostettu esiin ympäristöllinen tai merellinen bioteknologia kestävän kehityksen ja samalla taloudellisen kasvun ohjaajana.

Tutkimuksessa on nostettu runsaasti monilta eri näkökulmilta esille merten kestävään kehitykseen liittyviä seikkoja, mutta tässä esitellään tutkimusta erityisesti siltä osin, kun se on käsitellyt mikro-organismien merkitystä polymeerien hajottamisessa. Tutkimuksen mukaan viime vuosina on edistytty huomattavasti meressä toimivien öljyn hiilivedyn hajottajien tutkimuksessa. Useissa tutkimuksissa on löydetty uusia välttämättömiä hiilivedyn hajottajia, jotka ovat tyypillisiä merissä. Näitä, nyttemmin hyvin tutkittuja hajottajia ovat olleet kaksi mikro-organismia, nimeltään *Alkanivorax* sekä *Cycloclasticus*. Niillä on tärkeä ja voimakas rooli hiilivedyn hajottamisessa, kun mereen on vuotanut öljyä.

Toisaalta tutkimatta on vielä, millaiset mikro-organismit voivat toimia äärimmäisissä olosuhteissa, kuten syvällä meressä tai hyvin vaikeasti saastuneissa olosuhteissa. Tällaisia olosuhteita voidaan tutkia, kun yhdistetään kehittynyt mikrobien viljely korkean suoritustason viljelymenetelmiin ja kehittyneeseen omics- tutkimusteknologiaan. Oxford Dictionaryn mukaan Omics-tutkimusteknologialla tarkoitetaan tutkimusteknologiaa, jossa tutkitaan molykyylibiologiassa eläimen tai kasvin osaa, jolla on erityinen rakenne. Solu- ja molekyylibiologiassa tarkoitetaan omics-tutkimusteknologialla tutkimusteknologiaa, jossa kaikki osat arvioidaan yhtenä kokonaisuutena. [33]

Toisaalta, monet myrkylliset klooripitoiset kemikaalit kertyvät pääosin sedimentteihin. Tällaisia ovat erityisesti polyklooratut bifenyylit(PCB:t), polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD:t) sekä polyklooratut dibentsofuraanit (PCDF:t). Ne aiheuttavat ympäristölle häiriöitä ja johtavat riskeihin, joita ei voi hyväksyä, meressä oleville organismeille, merestä riippuvaiselle luonnonvaraiselle eläimistölle ja ihmisille. Anaerobiset mikrobien prosessit voivat kuitenkin poistaa klooria ja muuntaa korkean klooripitoiset saastuttavat aineet vähemmän klooripitoisiksi, vähemmän haitallisia kemiallisia yhdisteitä sisältäviksi. Tällä tavoin ne voivat luonnollisessa elinympäristössään olla kustannustehokkaita ja merkittäviä puhdistamisessa ja myrkyjen poistamisessa saastuneista maakerroksista, kuten Wiegelin ja Wun tutkimuksessa todetaan. [34] Myös Bunge ja Lechner ovat tutkineet samaa asiaa. [35] Vaikka vielä tunnetaan kuitenkin vain harvoja PCB:stä klooria meren sedimenttikerroksessa poistavia bakteereita, näillä bakteereilla on korkea fylogeeninen samankaltaisuus Dehalococcoides-tyyppisten bakteerien kanssa, joita on aikaisemmin tunnistettu suistoalueilla, näillä bakteereilla voi olla laajempi ja tarkempi kyky poistaa PCB:stä klooria Zanarolin ym. tekemien kolmen eri tutkimuksen mukaan. [36]

Mikro-organismien on kuitenkin todettu rannikkojen sedimenteissä edustavan avainasemassa olevaa ryhmää, kun pyritään ymmärtämään ja lieventämään mikromuovien haitallisia vaikutuksia ja löytämään niihin ratkaisuja. Mikromuoviin liittyvien mikrobien biokalvojen muoto, rakenne ja toiminta ovat Harrisonin ym. mukaan olennaisia tutkimuksen kohteita. [37] Tällaisia mikro-organismeja ovat Kalogerakiksen ym. mukaan bakteerit, arkit ja picoeukaryootit eli aitotumalliset organismit, jotka ovat kooltaan 0.2 – 2.0 µm.

[38]

5.3 Organismit polyolefiinien hajottajina

Polyolefiinien käyttö on lisääntynyt huomattavasti niiden edullisen hinnan, hyvien mekaanisten ominaisuuksien sekä kevyen painon vuoksi. Niistä aiheutuva jäte on myös samanaikaisesti lisääntynyt. Tämän vuoksi on myös olennaista selvittää keinoja materiaalin uudelleen käyttämiseksi sekä hävittämiseksi. Edellä mainituista syistä keskitytään jatkossa polyolefiinien biohajoavuuden selvittämiseen eri tutkimusten avulla.

Ämmälä ym. ovat tutkimuksessaan 2011 tehneet yleiskatsauksen hajoavista ja biohajoavista polyolefiineistä. Hajoavat polyolefiinit hajoavat myrkyttömiksi lopputuotteiksi jätteiden käsittelyssä, kun niiden käyttö tarkoitettuun käyttötarkoitukseen on päättynyt. Yleensä ne on suunniteltu hajoamaan hapen avulla hapettumalla siten, että molekyylit hajoavat pienemmiksi osiksi. Nämä osat taas voidaan biologisesti sulattaa. Mikrobien hajottaessa polyolefiinia suurin osa abiottisista hapettumistuotteista, joilla on matala molekyylipaino, tulee mikrobien käyttäviksi. Olennaista on myös, että biohajoamisen aikana mikro-organismit kasvavat koko ajan. Jotta saavutettaisiin merkittävää biohajoamista kohtuullisessa ajassa, hapettuneen polyolefiinin keskimääräisen molekyylipainon pitäisi olla Reddyn ym. tekemän tutkimuksen mukaan alle 5000 Da. [39]

Karbonyyliryhmien määrä laskee mikrobien hajotusvaiheen aikana. Karbonyyliryhmiä kuluttavat hapettumistuotteet kuten ketonit, esterit ja laktonit. Tämä toisaalta todistaa sen, että mikro-organismit kasvavat samanaikaisesti. Lopulta mikro-organismit hajottavat pienemmät osat polyolefiinista hiilidioksidiksi ja vedeksi lopputuotteina. [40]

Jotta hajoaminen nopeutuisi, voidaan käyttää katalyyttejä tai muita lisäaineita tehostamaan prosessia. Polyolefiinit ovat korkean molekyylipainon omaavia polymeerejä, vettä karkottavia ja siten eivät helposti hajoa abioottisesti tai bioottisesti. [41] Johtuen valtavasta koostaan nämä molekyylit eivät pysty menemään mikrobien solujen sisälle, jotta mikrobit voisivat sulattaa ne solunsisäisillä entsyymeillä. Polyolefiinien molekyyleihin eivät pääse käsiksi myöskään mikro-organismien tuottamat solunulkopuoliset entsyymit, koska polyolefiinien molekyyleillä on erinomaiset suojaavat ominaisuudet. Myöskään UVvalo tai kuumuus ei suuremmin vaikuta niihin, vaan ne hajoavat hyvin hitaasti luonnonoloissa, vaikka suurimman osan polymeereistä hajoamista UV-valo ja kuumuus edistävät. Tätä ovat tutkineet muun muassa Albertsson ym. [42] ja Ohtake ym. [43]

Polyolefiinejä on tutkittu sekä laboratorio-olosuhteissa että luonnollisessa ympäristössään. Yleisesti hyväksytty lopputulos on, että abiottiseen oksidatiiviseen hajoamiseen perustuvaa hajoamista on tarpeen helpottaa mikro-organismien ja/ tai entsyymien toiminnalla. Suurimmassa osassa tutkimuksia arvioidaan polymeerinbiohajoavuutta painon laskulla (molekyylipainolla tai gravimetrisesti), karbonyyli-indeksillä, vetolujuudella, venymällä sekä muilla tavoilla. On myös esitetty ajatus, että polymeerin pintaan kiinnittymään kykenevät ja siinä kasvavat mikro-organismit tuottavat biotensidejä, jotka ovat tärkeitä tarttumiselle pintaan sekä mahdollisesti hajoittavat hapettumistuotteita ja huonosti liukenevia aineita. Näitä seikkoja ovat tutkineet Larkin ym. [44] sekä Das ym. [45].

Koutnyn ym. mukaan [46] beta ja gamma-Proteobacteria ja korkea G⁺ CGram⁺ve Rhodococcus -lajit muodostavat polyeteenin pinnalle kalvon joka edistää hajoamista. Albertssonin ym. mukaan [47] orgaaniset hapot, joita oli syntynyt lämpöoksidaation

aikana, olivat mahdollisesti päätyneet *Arthrobacter paraffineus* -nimisen mikro-organismin käyttämiksi, koska niitä ei enää löytynyt prosessin päätyttyä. Samanlaisia tuloksia ovat raportoineet myös Roy ym. [48] ja Yamada-Onodera ym. [49]

Pinta-aineiden lisääminen tai muiden lisäaineiden, kuten mineraaliöljyn tai etanolin, on todettu edistävän mikro-organismien tekemää polyeteenin biohajoittamista Albertssonin ym. [50] sekä Iiyoshin ym. [51] mukaan. Myös Gilan ym. ovat tutkineet lisäaineita ja saaneet samantyyppisiä tuloksia. [52] On myös havaittu, että mikrobien solujen pintakalvojen ominaisuudet ovat olennaisia imeytyvien tuotteiden imeytymisessä ja hyödyntämisessä biohajoamisessa. [53]

Biohajoaminen on laboratorio-olosuhteissa helpompaa, kun olosuhteet pystytään pitämään kaikilta osin suotuisampina kuin luonnonolosuhteissa. Jotta biohajoaminen olisi helpompaa, voidaan myös sekoittaa materiaaleja siten, että vaikeammin hajoavaan sekoitetaan mukaan helpommin hajoavaa ainesta, kuten Lee ym. osoittivat sekoittamalla tärkkelystä polyeteeniin. [54]

Entsyymeillä on myös tärkeä tehtävä biohajoamisessa. Entsyymit ovat biologisia makromolekyylejä jotka katalysoivat kemiallisia reaktioita. Entsyymit ovat hyvin valikoivia kasvualustansa suhteen. Entsyymit voivat toimia sellaisenaan tai vaativat vielä muita aineita avukseen, kuten metalli-ioneja (magnesiumia, kalsiumia tms.) tai koentsyymejä kuten B-vitamiineja tms. Suuren molekyylipainon omaavat polymeerit eivät helposti hajoa entsyymien avulla, koska ne eivät suuren kokonsa vuoksi pääse mikrobien solujen sisäpuolelle. Päästääkseen polymeerin mikrobien solukalvon sisäpuolelle mikrobien erityiset entsyymit synnyttävät vapaita radikaaleja, jotka pilkkovat polymeerin ketjuja ja rikkovat niitä aina monomeereihin asti. Tästä ovat esittäneet hyvän kuvauksen Chandra ja Rustgi. [55] Polyeteenin biohajoamisen mekanismi on Albertssonin ym. mukaan samanlainen kuin parafiinimolekyylin biohajoamisen, koska niillä on samanlainen rakenne. [56] Seuraava kuva esittää Koutnyn ym. yhteenvedon polyeteenin biohajoamisesta eri mikroorganismien avulla. Kuva on Koutnyn ym. tutkimuksesta. [57]

Overview of studies reporting polyethylene-biodegradation by microorganism.

Source	Sample type	Microorganisms	Reference
Culture collection	LDPE w/o prooxidants; thermal and/or UV pre-treatment	<i>Gliocladium virens</i> ATCC 9645	[120]
		<i>Aspergillus niger</i> ATCC 9642	[87,120]
		<i>Penicillium pinophilum</i> ATCC 11797	[87,120]
		<i>Phanerochaete chrysosporium</i> H289	[120,121]
Culture collection	LLDPE w/6% starch prooxidant POLYCLEAN®	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> ME 446	[105]
	UV and thermal pre-treatment	<i>Streptomyces viridosporus</i> ATCC 39115	
		<i>Streptomyces badius</i> ATCC 39117	
		<i>Streptomyces setonii</i> ATCC 39116	
Culture collection	LDPE, LLDPE w/cobalt acetylacetonate; thermal pre-treatment	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 6275	[122]
		<i>Gliocladium virens</i> ATCC 9645	
		<i>Paecilomyces variotii</i> 10121	
		<i>Penicillium funiculosum</i> ATCC 19010	
		<i>Streptomyces</i> strain	
Culture collection	LDPE w/prooxidant	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[6]
Culture collection	HDPE	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	[85]
Culture collection	LDPE Fe prooxidant	<i>Cladosporium cladosporioides</i> ATCC 20251	[54,123]
	TDPA® prooxidants from EPI	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> ATCC 29672	
Rubber degrading	Thermal and UV pre-treatment	<i>Nocardia asteroides</i>	
Culture collection	PE w/6 wt% starch thermal pre-treatment	<i>Mucor rouxii</i> 1835	[124]
		<i>Aspergillus flavus</i>	
		<i>Streptomyces</i> sp.	
Paraffin wax degrading	Laboratory isolate	<i>Arthrobacter paraffineus</i>	[82,125]
	LDPE w/ starch/Fe stearate thermal pre-treatment and LDPE w/starch, Mn stearate, w/styrenbutadiene co-polymer thermal pre-treatment		
Soil	LDPE w/photosensitizer thermal and UV pre-treatment	<i>Rhodococcus ruber</i>	[86]
Soil	LDPE w/photosensitizer thermal and UV pre-treatment	<i>Brevibacillus borstelensis</i>	[93]
Soil	HDPE UV and thermal pre-treatment; treatment with nitric acid	<i>Penicillium simplicissimum</i> YK	[77]
Soil	LDPE w/prooxidant UV and thermal pre-treatment	<i>Rhodococcus</i> sp.	[81]
Soil	LDPE w/60% Bionella	<i>Aspergillus niger</i>	[126]
		<i>Penicillium funiculosum</i>	
Soil	LDPE w/cobalt stearate UV pretreatment	<i>Bacillus pumilus</i>	[83]
		<i>Bacillus halodenitrificans</i>	
		<i>Bacillus cereus</i>	
Marine	LDPE and HDPE	<i>Bacillus sphaericus</i> GC subgroup IV	[127]
	Unpretreated and thermal treatment	<i>Bacillus cereus</i> subgroup A	
	Unpretreated and starch-blended		
Laboratory isolate	LDPE thermal pre-treatment	<i>Rhodococcus ruber</i>	[90]
	PE wax	Bacterial consortium KH-12	[78]

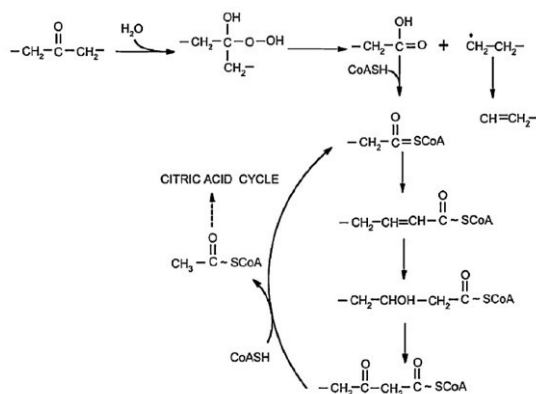
Kuva 11. Polyeteenin biohajoaminen mikro-organismien avulla

Tutkimuksessa Koutny ym. ovat löytäneet yhteensä 35 mikro-organismia ja niiden yhteenliittymää, jotka biohajoittavat polyeteeniä. Kuten yhteenvedosta ilmenee, on biohajoamista voinut edeltää UV- ja/tai lämpökäsittely.

Nowak ym. ovat tutkineet mikro-organismien osallistumista polyetyleenin biohajoamiseen erilaisissa maaperissä ja laboratorio-olosuhteissa. Tutkimuksessa polyetyleenä käsiteltiin Bionellalla (Bionolle®). Bionellalla käsiteltyjä polyeteenikalvoja haudottiin erilaisissa maaperissä. Bionellan vaikutuksia kokeiltiin jäteöljyä sisältävässä maassa, metsämaassa sekä entisessä tulivuoren kraaterissa. Ennen hajoamistutkimusta käytettävät maaperät tutkittiin ensin kemiallisella ja mikrobiologisella analyysillä. Kun erilaiset maa-ainekset tutkittiin uudestaan biohajoamisen jälkeen, voitiin havaita

polyeteenikalvon massan pienenemistä sekä sen mekaanisten ominaisuuksien vähentymistä. Näitä tutkittiin eri ajanjaksoilla: 75 päivän, 150 päivän sekä 225 päivän jälkeen bioajoamisen alusta. Tutkimus osoitti tärkeitä kemiallisia muutoksia polymeerien ketjuissa. Näitä voitiin havaita FTIR:n avulla (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Tutkimuksessa seurattiin sieni- ja bakteerilajeja, jotka kykenevät kasvamaan polyeteenikalvon pinnalla. Tällöin saatiin selville, lähtevätkö kullekin maaperälle tyypilliset sienet ja bakteerit leviämään ja valloittamaan polyeteenikalvon pintaa helposti. Mikro-organismit tunnistettiin niiden solujen rasvahappojen metyyliesterin profiileista. Kun muokatut polyeteenikalvot biohajosivat, niissä tapahtui merkittäviä muutoksia. Ketjut pilkkoituivat mikro-organismien erittämien entsyymien vuoksi. Niiden mekaaniset ominaisuudet muuttuivat myös olennaisesti. Tämä muutos koski sekä polyeteeniä että polyesteriä. Jos maaperässä oli runsaasti orgaanista materiaalia, oli biohajoaminen nopeampaa kuin jäteöljyä sisältävässä maaperässä. Erityisesti bakteerit, jotka kuuluvat *Bacillus*-sukuun, sekä *Gliocladium viride*, *Aspergillus awamori* ja *Mortierella subtilissima* -sukuiset sienet levisivät helposti sekä polyeteenin että Bionellalla käsitellyn polyeteenikalvon pinnalla. [58]

Jotta mikro-organismien vaikutuksen biohajoavuudessa ja siinä tapahtuvat kemialliset prosessit on helpompi ymmärtää, on hyvä tarkastella niitä kaaviomuodossa oheisen Gautamin ym. mukaisesti. Yhdistettynä aikaisempaan yleiseen teoriaan polymeereistä ilmenee, miten polymeerin luontaiset ominaisuudet käyttäytyvät biohajoamisessa. Seuraava kuva käsittelee polyeteenin biohajoamista kemiallisena reaktiona Gautamin ym. mukaisesti. [59]



Kuva 12. Polyeteenin biohajoaminen kemiallisena reaktiona

Biohajoaminen on hajoamisprosessi, jonka saavat alkuun tai jota edistävät mikro-organismit kuten bakteerit tai sienet. Jotta polymeeri voisi olla biohajoava, sen pitää hajota täysin hiileksi, hiilidioksidiksi, vedeksi ja biomassaksi mikro-organismien tuella. Biohajoavuutta varten on myös luotu omat standardinsa, jotka on lueteltu seuraavassa taulukossa. Hajoavuuteen vaikuttaa sekä hajotettava materiaali, hajoamismekanismit, ympäristön olosuhteet, lämpötila, mahdolliset katalyytit sekä monet muut seikat. Tästä

syystä on myös standardeja huomattava määrä, ja ne ovat erikseen esimerkiksi kompostoitavia muoveja ja meressä tapahtuvaa hajoamista varten.

Polyolefiinit hajoavat hapettumisen ja biohajoamisen yhdistävällä mekanismilla, jota voi kutsua happibiohajoamiseksi (oxobiodegradation). Sitä koskee myös yksi standardeista, ASTM D6954 – 04. Standardit koskevat laboratorio-olosuhteissa tehtyjä kokeita, joista näkyy massan väheneminen, fyysisten ominaisuuksien muutokset lämmön ja valon vaikutuksesta, kuten myös biohajoamisen vaikutukset ja ekologinen merkitys muovijätteen loppusijoituspaikoille. Hapettumisen olosuhteet (UV tai lämpötila 20-70 °C) kiihdyttävät hajoamista tapahtumaan todennäköisemmin valitussa sovelluksessa ja hävittämisympäristössä. Abioottisen hapettumisen jälkeen jäämät hävitetään jätteenä sopivalla tavalla tai jäämän biohajoavuus tutkitaan, jotta saadaan selville biohajovuuden aste ja määrä. Lopuksi jäljelle jääneiden jäämien myrkyllisyys testataan sekä maanperässä että vedessä testien avulla, jotta voidaan varmistua, että jäämät ovat ympäristölle hyvänlaatuisia eivätkä pysyvästi jää rasittamaan loppusijoituspaikkaansa. Jokainen hajoamisen vaihe tutkitaan erikseen, jotta se täyttää standardille asetetut vaatimukset laboratorio-olosuhteissa. Näitä tuloksia ei kuitenkaan voida käyttää suoraan hyväksi, kun arvioidaan ympäristön saastumista, koska eri materiaalit käyttäytyvät eri tavoin. Kun samaa materiaalia arvioidaan sekä testiolosuhteissa laboratoriossa ja ulkoilmaolosuhteissa, siitä saadaan vertailukelpoisia tuloksia, jotka kertovat, miten saman materiaalin käyttäytyminen eroaa ulkoilmassa verrattuna laboratorio-olosuhteisiin.

Seuraava kuva kertoo biohajoavuutta koskevista standardeista Ämmälän ym mukaan [60]

List of published standards for biodegradation.

Standard	Description
ASTM D6954 – 04	Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation
AS 4736 – 2006	Biodegradable plastics – biodegradable plastic suitable for composting and other microbial treatment
ASTM D5209 – 92	Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge
ASTM D5338 – 98	Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions
ASTM D5526 – 94	Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic materials under accelerated landfill conditions
ASTM D5951 – 96	Standard practice for preparing residual solids obtained after 2002 biodegradability standard methods for plastics in solid waste for toxicity and compost quality testing
ASTM D5988 – 03	Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic material after composting
ASTM D6002 – 96	Standard guide for assessing the compostability of environmentally degradable plastics
ASTM D6340 – 98	Standard test methods for determining aerobic biodegradation of radiolabeled plastic materials in an aqueous or compost environment
ASTM D6400 – 99	Standard specifications for compostable plastics
ASTM D6691 – 01	Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium
ASTM D6692 – 01	Standard test method for determining biodegradability of radiolabeled polymeric plastic materials in seawater
ASTM D7081 – 05	Standard specifications for non-floating biodegradable plastics in the marine environment
DIN V 54900-2	Testing of compostability of plastics – Part 2: testing of the complete biodegradability of plastics in laboratory tests
EN 13432:2000	Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
EN 14045:2003	Packaging – evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions
EN 14046:2003	Packaging – evaluation of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials under controlled composting conditions – method by analysis of released carbon dioxide
EN 14047:2002	Packaging – determination of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials in an aqueous medium – method by analysis of evolved carbon dioxide
EN 14048:2002	Packaging – determination of the ultimate aerobic biodegradability of packaging materials in an aqueous medium – method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer
EN 14806:2005	Packaging – preliminary evaluation of the disintegration of packaging materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test
ISO 14851:1999	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer
ISO 14852:1999	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – method by analysis of evolved carbon dioxide
ISO 14855:1999	Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions – method by analysis of evolved carbon dioxide
ISO 14593:1999	Water quality – evaluation of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium – method by analysis of inorganic carbon in sealed vessels (CO ₂ headspace test)
ISO 15314:2004	Methods for marine exposure ISO 16221:2001 Water-quality – guidance for the determination of biodegradability in the marine environment
ISO 16929:2002	Plastics – determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test
ISO 17556:2003	Plastics – determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved
ISO 20200:2004	Plastics – determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test
CEN/TR 15822	Plastics – biodegradable plastics in or on soil – recovery, disposal and (under approval) related environmental issues

Kuva 13. Biohajoavuutta koskevat standardit

Polyolefiinit ovat perustaltaan pysyviä. Tästä syystä niiden hajoamisen edistämiseksi on tarpeen lisätä katalyyttejä tai muita hajoamista edistäviä aineita. On olennaista tietää, mitä näistä lisättävistä aineista tai itse hajotettavista polyolefiineistä jää hajoamisprosessin

jälkeen jäljelle. Erityisen olennaista on selvittää, jääkö jäljelle joko katalyyteista tai itse hajotettavasta aineesta luonnolle haitallisia myrkkyjä. Asiasta on säädetty Euroopan Unionissa direktiivillä 67/548/EEC. Sen mukaan polymeeri ollakseen hajoava ei saa sisältää yhtään lisäainetta, joka on luokiteltu tai voitaisiin luokitella karsinogeeniseksi, mutageeniseksi tai tetrageeniseksi. Karsinogeeninen ainesosa voi aiheuttaa syöpää ja mutageeninen ainesosa voi vaurioittaa perimää ja tetrageeninen ainesosa voi aiheuttaa muita haitallisia vaikutuksia. Lisäksi ainesosista on oltava luonnonmateriaalia tai tärkkelystä vähintään 30 prosenttia ja muovin osuus lisäaineesta saa olla enintään 40 prosenttia painosta aromaattisia polyestereitä tai muita hajoavia muoveja. Itävyysasteen ja kasvin biomassan otoksesta kompostoitua kasvilajia pitäisi olla yli 90 prosenttia verrattuna vastaavaan mustaan kompostiin. Asiasta ovat kirjoittaneet Kyrikou ym. [49] Myös myrkyllisyydestä on laadittu omat standardinsa, jotka ilmenevät seuraavasta taulukosta. Taulukko on julkaistu Ämmälän ym. tutkimuksessa [61]

List of published standards which include eco-toxicity.

Standard	Description
AS 4736 – 2006	Biodegradable plastics – biodegradable plastic suitable for composting and other microbial treatment
BS 8472:2007	Packaging. Method for the determination of compostability (including biodegradability and eco-toxicity) of packaging materials based on oxo-biodegradable plastics
ASTM D5951 – 96	Standard practice for preparing residual solids obtained after biodegradability standard methods for plastics in solid waste for toxicity and compost quality testing
ASTM E1676 – 04	Standard guide for conducting laboratory soil toxicity or bioaccumulation tests with the lumbricid earthworm <i>Eisenia fetida</i> and the enchytraeid potworm <i>Enchytraeus albidus</i>
EN 13432:2000	Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
ISO 6341:1996	Water quality – determination of the inhibition of the mobility of <i>Daphnia magna</i> Straus (<i>Cladocera</i> , Crustacea) – acute toxicity test
ISO 11268-1:1993	Soil quality – effects of pollutants on earthworms (<i>Eisenia fetida</i>) – Part 1: determination of acute toxicity using artificial soil substrate
ISO 11269-2:2005	Soil quality – determination of the effects of pollutants on soil flora– Part 2: effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants

Kuva 14. Myrkyllisyyttä koskevat standardit

Standardien avulla voidaan arvioida biohajoavuutta ja kompostoitavuutta sekä mahdollisesti luontoon päätyviä haitallisia aineita, joita polyolefiinejä sisältävissä pakkausmateriaaleissa voi olla.

Eläimiin ja kasveihin maassa päätyviä myrkkyjä tutkitaan kastematojen avulla. Toinen eliö, jota taas käytetään myrkkyjen tutkimisessa merellisissä oloissa, on vesikirppu. Sitä käytetään kokeissa, koska se on herkkä testattaville metalleille kuten tinalle, sinkille ja raskasmetalleille suurina määrinä.

Vesikirppujen myrkkyttestillä voidaan todeta, aiheuttavatko hajoamistuotteissa olevat myrkyt ongelmia pintavedelle. Vesikirpuilla tehtävä koe kestää 24 tuntia. Sen jälkeen lasketaan samalla tavoin elossa olevien vesikirppujen määrä ja lasketaan niiden kuolleisuusaste prosentteina. Kasveilla tehtävissä myrkyllisyyskokeissa siemenet istutetaan maahan tai kompostiin, jossa on hajonneita muovituotteita, määrättyksi ajaksi. Lopuksi lasketaan kylvetyistä kasvin siemenistä itämisaste ja kasvin biomassan otoksena kompostista tai maasta. Tätä verrataan tyhjiin kompostiin tai maahan ilman kylvöä. Tuloksia on käytetty määrittämään biohajonneen muovin myrkyllisyyden vaikutuksia. Tällaisen testin tuloksista ovat raportoineet Bonora ja De Corte. [62]

Karbonyyli-indeksiä käytetään hapettumisen mittarina tutkittaessa muovin biohajoamista. Hapettumisen aste voidaan määrittää mittamaalla ketonien ja esterien karbonyyliabsorbanssiarvojen tasot. Kun kyseessä ovat sekä hapettumisen että biohajoamisen kautta hajoavat polymeerit, on tyypillistä nähdä ensin kasvua karbonyyli-indeksissä, jonka jälkeen taas laskua karbonyyli-indeksissä biohajoavuuden vaiheessa. Tätä ovat tutkineet Albertsson ym. [63] sekä Reddy ym. [64].

Molekyylipainon tutkimiseen käytetään geeliä läpäisevää kromatografiaa (GPC). Sitä käytetään usein määrittäessä polymeerien ja muovin molekyyli painoja. Menetelmän avulla voidaan määrittää useiden polymeerien keskimääräinen molekyyliaino (M_n), massapohjaisesti laskettu keskimääräinen molekyyliaino (M_w) ja polydispersiivisyys (M_w/M_n)/molekyyliainojakauma. GPC-analyysi on välttämätöntä rakenneanalyysissä sekä erilaisissa fyysisissä, kemiallisissa ja biologisissa olosuhteissa eri polymeerien hajoamisnopeuden tutkimisessa. Näitä ovat tutkineet esimerkiksi Jakubowicz ym. [65]

6. YHTEENVETO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on ollut selvittää polymeerien, erityisesti muovien, biohajoamista. Asiaa on tarkasteltu ensinnä yleisen polymeerien rakenteen kautta siirtyen sitten biohajoaviin polymeereihin. Polymeereissä on tarkastelu rajattu muoveihin, erityisesti biohajoaviin muoveihin. Mitä yksinkertaisempi rakenne polymeerissä on, sitä helpompi se on myös hajoamaan. Yksi yleisimmin käytetyistä polymeereistä, polyolefiinit, on otettu erityisesti tarkasteltavaksi. Materiaali on edullinen hinnaltaan, on kevyt ja omaa hyvät mekaaniset ominaisuudet. Niiden laaja käyttö pakkausmateriaalina aiheuttaa samalla myös runsaasti polyolefiineistä muodostuvaa muovijätettä.

Tarkastelussa on ilmennyt, että polyolefiinit ovat hyvin pysyviä luonteeltaan. Ne voivat kuitenkin olla myös biohajoavia. Tämä edellyttää katalyyttejä tai muita prosessia edistäviä lisäaineita. Prosessi muodostuu kahdesta osasta. Ensinnä polyolefiini hajoaa anaerobisesti pienemmiksi osiksi hapettumalla. Sen jälkeen katalyyttien avulla mikrobit sopivissa olosuhteissa voivat hajottaa pienemmät polyolefiinien hapettumisessa syntyneet molekyylit siten, että jäämätuotteet voivat siirtyä luonnon kiertokulkuun. Koska kierrätys ei koskaan toteudu 100 prosenttisesti, tulee luonnon kiertokulkuun vääjäämättä polyolefiineja. Koska niiden hajoaminen luonnossa ilman erillisiä sitä edistäviä toimenpiteitä ja hajoamista katalysoivia aineita on hyvin vaikeaa, jäävät polyolefiinit rasittamaan luontoa voimakkaasti niiden suuren määrän ja vaikean hajoavuuden vuoksi. Tämä on nähtävissä muun muassa valtamerissä suurena sinne kertyneen muovin ja mikromuovin määränä.

Kun hajoamisprosessi taas täyttää tarkasti säännellyt edellytykset, se onnistuu myös Euroopan Unionissa säädelyjen standardien mukaisesti siten, ettei ympäristöä rasittamaan siirry myrkyllisiä aineita hajoamisen tuloksena. Tutkimus muovien biohajoavuudesta on suurelta osin kansainvälistä, joten lähdemateriaalina on käytetty kansainvälistä tutkimusta, erityisesti tieteellisiä artikkeleja (sähköisessä muodossa). Koutnyn ym. tutkimuksessa on löydetty yhteensä 35 mikro-organismia ja niiden yhteenliittymää, jotka biohajottavat polyeteeniä. [66]

Yhtenä myrkyllisenä aineena, jonka luontoon siirtymistä muoveista pyritään välttämään, on kloori. Tältä osin on tehty myös suomalaista tutkimusta, erityisesti vesistöihin kertyvien myrkyllisten aineiden osalta. Mäntysen tutkimuksessa vuodelta 2018 on erityisesti keskitytty haitallisiin klooriyhdisteisiin vesistöissä. [67]

Kestävällä kehityksellä on monia eri ilmenemismuotoja, joista voidaan arvioida kuitenkin kiertotalouden tulevan yhä merkittävämpään asemaan. Myös muovien saama negatiivinen julkisuus voi vähentyä, jos niiden keräämistä ja käsittelyä voidaan tehdä yhä ekologisemmin käyttäen hyväksi luonnollista hajoamista siihen soveltuvien organismien avulla. Tästä syystä on olennaista, että laajasti käytettyjä polymeerejä, kuten

polyolefiineja, saadaan palautettua luonnon kiertokulkuun kestävän kehityksen mukaisesti. Tässä opinnäytetyössä esitellyt biohajoamista ja hapettumista yhdistävät hajoamisprosessit ovat hyvä keino tästä syystä edistää kestävä kehitystä ja estää myrkyllisten aineiden siirtymistä luontoon hajoamisprosessin yhteydessä, kun ne tehdään niille asetettujen standardien ja muiden vaatimusten mukaisesti.

7. LÄHTEET

- [1] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th Edition. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 703. Luettu 10.8.2018.
- [2] Roland Geyer et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances, July 2017 DOI: 10.1126/sciadv.1700782 s.1. Luettu 10.8.2018.
- [3] Kapanen, Anu. Ecotoxicity assessment of biodegradable plastics and sewage sludge in compost and in soil. VTT Espoo 2012.
<http://urn.fi/URN:ISBN:978951-38-7466-7> Luettu 7.8.2018.
- [4] Alaranta, Joonas. Kemikaalit ja kiertotalous: tutkimus huolta aiheuttavien aineiden ja materiaalikierron sääntelystä REACH-asetuksen mukaan. Itä-Suomen yliopisto 2018. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-61-2744-6> Luettu 7.8.2018.
- [5] Iris Karvonen, Kim Jansson, Saija Vatanen, Hannele Tonteri, Mikko Uoti & Helena Wessman-Jääskeläinen: Uudelleenvalmistus osana kiertotaloutta, VTT 2015.
- [6] Tieteen termipankki. <http://tieteentermipankki.fi> Luettu 10.8.2018.
- [7] <http://iate.europa.eu/SearchByQuery.do> Interactive terminology for Europe. Luettu 10.8.2018.
- [8] <https://vttblog.com/2018/05/21/muovi-kehittyva-materiaali/> Luettu 13.8.2018.
- [9] http://www.greengood.com/terms_to_know/biodegradable_and_compostable_definitions.htm Luettu 13.8.2018.
- [10] https://www.plasticseurope.org/application/files/1715/2111/1527/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website.pdf, Luettu 14.8.2018.
- [11] Muoviteollisuus ry,
http://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/muovien_luokitus/ Luettu 10.8.2018.
- [12] Sorsa, Jouni. Materiaalitekniikka. Sanoma Pro Oy 2015 s. 203.

- [13] Plastics Europe Association.
https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf Luettu 7.8.2018.
- [14] Plastics Europe Association of Plastics Producers.
<https://www.plasticseurope.org/en>, Luettu 14.8.2018.
- [15] Papula, Suvi. Aalto yliopisto 9.3.2017 luento ”Polymeerit”.
- [16] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th Edition. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 434 ss. Luettu 10.8.2018.
- [17] <https://www.britannica.com/science/polyolefin>, Luettu 14.8.2018.
- [18] Papula, Suvi. Aalto yliopisto 9.3.2017 luento ”Polymeerit”.
- [19] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th painos. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 435 ss. Luettu 10.8.2018.
- [20] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th painos. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 703. Luettu 10.8.2018.
- [21] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th painos. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 699. Luettu 10.8.2018.
- [22] Callister Jr., William D. C., David Rethwisch. Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText, 10th painos. Wiley, 2018. [Vitalsource]. s. 703. Luettu 10.8.2018.
- [23] Heinonen-Tanski, Helvi. Mikrobit epäpuhtauksien hajottajina ja kätäjöinä. Kuopion yliopisto 1996.
- [24] Tervala, Outi; Järvelä, Pentti. Biohajoavat muovit: Biodegradable polymers. Tampere University of Technology 1999.
- [25] Stureson, Cecilia. Preparation and characterization of biodegradable microspheres for the delivery of bioactive compounds. Acta Universitatis Upsaliensis 1999.
- [26] Stevens, E. S. Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics. Princeton University Press cop. 2002.

- [27] Chiellini, Emo; Solaro, Roberto. Biodegradable polymers and plastics. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers cop. 2003.
- [28] Ämmälä, Anne, Bateman, Stuart, Dean, Katherine, Petinakis, Eustathios, Sangwan, Parveen, Wong, Susan, Yuan, Qiang Yua, Long, Colin, K.H.Leong, Patrick. Progress in Polymer Science. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Volume 36, Issue 8, August 2011, Pages 1015-1049.
- [29] Hakala, Kimmo. Single-site catalysts and functional comonomers in coordination polymerization of olefins. Helsingin teknillinen korkeakoulu 2007.
<http://lib.tkk.fi/Diss/2007/isbn9789512288984/>
- [30] Iris Karvonen, Kim Jansson, Saija Vatanen, Hannele Tonteri, Mikko Uoti & Helena Wessman-Jääskeläinen: Uudelleenvalmistus osana kiertotaloutta, VTT 2015.
- [31] Ämmälä, Anne, Bateman, Stuart, Dean, Katherine, Petinakis, Eustathios, Sangwan, Parveen, Wong, Susan, Yuan, Qiang Yua, Long, Colin, K.H.Leong, Patrick. Progress in Polymer Science. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Volume 36, Issue 8, August 2011, Pages 1015-1049.
- [32] N. Kalogerakis, J. Arff, I.M. Banat, O.J. Broch, D. Daffonch io, T. Edvardsen, H. Eguiraun, L. Giuliano, A. Handå, K. Lopez de Ipina, I. Marigomez, I. Martinez, G. Øie, F. Rojo, J. Skjermo, G. Zanaroli, F. Fava, The role of environmental biotechnology in exploring, exploiting, monitoring, preserving, protecting and de-contaminating the marine environment, New Biotechnology, vol 32 issue 1, January 25 2015, pp. 157 - 167.
- [33] The Oxford English Dictionary (OED) “Omics”. <http://www.oed.com/> Luettu 11.8.2018.
- [34] Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS Microbiol Ecol 2000;32:1–15.
- [35] Bunge M, Lechner U. Anaerobic reductive dehalogenation of polychlorinated dioxins. Appl Microbiol Biotechnol 2009;84:429–44.
- [36] Zanaroli G, Balloi A, Negroni A, Daffonchio D, Young LY, Fava F. Characterization of the microbial community from the marine sediment of the Venice lagoon capable of reductive dechlorination of coplanar polychlorinated biphenyls (PCBs). J Hazard Mater 2010;178:417–26.

- [37] Harrison JP, Sapp M, Schratzberger M, Osborn AM. Mark interactions between microorganisms and marine microplastics: a call for research. *Mar Technol Soc J* 2011;45:12–20.
- [38] N. Kalogerakis, J. Arff, I.M. Banat, O.J. Broch, D. Daffonchio, T. Edvardsen, H. Eguiraun, L. Giuliano, A. Handå, K. Lopez de Ipina, I. Marigomez, I. Martinez, G. Øie, F. Rojo, J. Skjermo, G. Zangarioli, F. Fava, The role of environmental biotechnology in exploring, exploiting, monitoring, preserving, protecting and de-contaminating the marine environment, *New Biotechnology*, vol 32 issue 1, January 25 2015, pp. 157 - 167.
- [39] Reddy MM, Deighton M, Gupta RK, Bhattacharya SN, Parthasarathy R. Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2009;111:1426–32.
- [40] Balduff DC, Jabarin SA. Degradable polyolefin compositions and articles prepared from same. Pat US4709808, assigned to Owens-Illinois Plastic Products; 1987.
- [41] Haines JR, Alexander M. Microbial degradation of high molecular weight alkanes. *Appl Microbiol* 1974;28:1084–5.
- [42] Albertsson AC, Karlsson S. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. *Prog Polym Sci* 1990;15:177–92.
- [43] Ohtake Y, Kobayashi T, Asabe H, Murakami N, Ono K. Oxidative degradation and molecular weight change of LDPE buried under bioactive soil for 32–37 years. *J Appl Polym Sci* 1998;70: 1643–8.
- [44] Larkin MJ, Kulakov LA, Allen CCR. Biodegradation and *Rhodococcus*—masters of catabolic versatility. *Curr Opin Biotechnol* 2005;16:282–90.
- [45] Das K, Mukherjee AK. Characterization of biochemical properties and biological activities of biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* mucoid and non-mucoid strains isolated from hydrocarbon-contaminated soil samples. *Appl Microbiol Biotechnol* 2005;69:192–9.
- [46] Koutny M, Amato P, Muchova M, Ruzicka J, Delort AM. Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives. *Int Biodeterior Biodegrad* 2009;63:354–7.
- [47] Albertsson AC, Barenstedt C, Karlsson S, Lindberg T. Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. *Polymer* 1995;36:3075–83.

- [48] Roy PK, Titus S, Surekha P, Tulsi E, Deshmukh C, Rajagopal C. Degradation of abiotically aged LDPE films containing prooxidant by bacterial consortium. *Polym Degrad Stabil* 2008;93:
- [49] Yamada-Onodera K, Mukumoto H, Katsuyaya Y, Saiganji A, Tani Y. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polym Degrad Stabil* 2001;72:323–7.1917–22.
- [50] Albertsson AC, Sares C, Karlsson S. Increased biodegradation of LDPE with nonionic surfactant. *Acta Polym* 1993;44:243–6.
- [51] Iiyoshi Y, Tsutsumi Y, Nishida T. Polyethylene degradation by lignin-degrading fungi and malaganese peroxidase. *J Wood Sci* 1998;44:222–9.
- [52] Gilan I, Hadar Y, Sivan A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Appl Microbiol Biotechnol* 2004;65:97–104.
- [53] Albertsson AC, Sares C, Karlsson S. Increased biodegradation of LDPE with nonionic surfactant. *Acta Polym* 1993;44:243–6.
- [54] Lee BT, Pometto AL, Fratzke A, Bailey TB. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerochaete* and *Streptomyces* species. *Appl Environ Microbiol* 1991;57:678–85.
- [55] Chandra R, Rustgi R. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 1998;23:1273–335.
- [56] Albertsson AC, Andersson SO, Karlsson S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym Degrad Stabil* 1987;18:73–87.
- [57] Koutny M, Lemaire J, Delort AM. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 2006;64: 1243–52.
- [58] Nowak, Bozena, Pajak, Jolanta, Drozd-Bratkowicz, Magdalena, Rymarz, Grażyna. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. Elsevier *International Biodeterioration & Biodegradation* Volume 65, Issue 6, September 2011, Pages 757-767.
- [59] Gautam R, Bassi AS, Yanful EK. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams. *Appl Biochem Biotechnol* 2007;141:85–108.
- [60] Ämmälä, Anne, Bateman, Stuart, Dean, Katherine, Petinakis, Eustathios, Sangwan, Parveen, Wong, Susan, Yuan, Qiang Yua, Long, Colin, K.H.Leong,

Patrick. Progress in Polymer Science. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Volume 36, Issue 8, August 2011, Page 1045.

- [61] Ämmälä, Anne, Bateman, Stuart, Dean, Katherine, Petinakis, Eustathios, Sangwan, Parveen, Wong, Susan, Yuan, Qiang Yua, Long, Colin, K.H.Leong, Patrick. Progress in Polymer Science. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Volume 36, Issue 8, August 2011, Page 1045.
- [62] Bonora M, De Corte D. Additives for controlled degradation of agricultural plastics: ENVIROCARETM. Macromol Symp2003; 197:443–53.
- [63] Albertsson AC, Andersson SO, Karlsson S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. Polym Degrad Stabil1987; 18:73–87.
- [64] Reddy MM, Gupta RK, Bhattacharya SN, Parthasarathy R. Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene. J Polym Environ 2008;16:27–34.
- [65] Jakubowicz I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). Polym Degrad Stabil 2003;80:39–43.
- [66] Koutny M, Lemaire J, Delort AM. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. Chemosphere 2006;64: 1243–52.
- [67] Mäntynen, Sanna. Anaerobic Microbial Dechlorination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Contaminated Kymijoki River Sediments. Väitöskirja (artikkeli). Hansaprint Helsinki 2018.